

氏 名 (本籍)	す 須 やま きょう ぞう 三 (鳥取県)
学位の種類	農 学 博 士
学位記番号	農 第 8 7 号
学位授与年月日	昭和 4 8 年 1 0 月 1 1 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最 終 学 歴	昭和 4 1 年 3 月 東北大学大学院農学研究科 修士課程修了
学位論文題目	食肉燐脂質の加熱変化に関する化学的 研究

(主 査)

論文審査委員	教授 中西武雄	教授 松本達郎
		教授 金田尚志

論文内容要旨

須山 享三

食肉に含まれる成分は、食肉の処理加工、とくに加熱処理中に各種の化学変化をおこし、風味成分を生成し、あるいは褐色色素を生成するが、これらの変化に関与する主要成分は、水溶性の化合物および脂質であると指摘されている。水溶性の化合物は加熱によつていわゆる“Maillard反応”をおこして、食肉に芳香をもたらす、褐変も生ずるが、家畜の種類や筋肉部位の違いによつては、その性状の変化にほとんど差のないことが明らかにされている。しかし、脂質は家畜の種類や筋肉部位の違いによつて、その性状が異なり、それが食肉の風味に差をもたらす主要な成分であると考えられている。すなわち、脂質が食肉の風味生成に関与し、それがそれぞれの食肉に特有な風味をもたらすとされており、とくに磷脂質は反応性に富むことから注目すべき脂質である。

磷脂質は、空気中の酸素によつて容易に酸化され、さらに分解や褐変を伴う化学変化のおこり易い、不安定な脂質であるが、これは磷脂質分子に酸化され易いポリエン酸を多くの割合で含む脂肪性基と共に、反応性に富んだ極性基が存在するためであると考えられている。そして、これらの変化が食肉の処理加工や貯蔵中におこり、風味成分生成や、褐変をおこすと共に、栄養価の低下等を伴つて、食肉に質的な影響を与えている可能性がある。しかし、磷脂質の関与する化学反応に関しては不明の点が多いのが実情である。

このような見地から、本研究は食肉に含まれる磷脂質の性状を明らかにすると共に、磷脂質の風味生成や褐変に関与する化学反応の一端を明らかにすることを目的として行なわれた。

1 各種家畜の筋肉別による磷脂質の性状

(第一章)

食肉に含まれている磷脂質の性状をしらべ、それと食肉の品質との間に存在する関係を考察することを目的とした。まず牛(肥育牛、非肥育牛および仔牛)、豚および羊の咬筋(風味が強いが、組織が硬く、品質的に劣る部位)、大腿二頭筋および背最長筋(共に食肉として品質的にすぐれた部位)に含まれる磷脂質の含量と組成をしらべ、これらの要因間の差異の有意性を統計的に考察した。ついで対象を牛に限定して、前記各種筋肉磷脂質の構成脂肪酸およびアルデヒド組成をしらべた。

(1) 各種家畜の咬筋、大腿二頭筋および背最長筋の磷脂質含量と組成

第1表 各種家畜の咬筋、大腿二頭筋および背最長筋の磷脂質含量(%)

	牛			豚	羊
	非肥育牛	肥育牛	仔牛		
咬筋	1.12	1.16	0.87	1.02	1.42
大腿二頭筋	0.79	0.69	0.89	0.80	0.79
背最長筋	0.85	0.82	0.86	0.57	0.86

n = 3

磷脂質含量は、第1表のとおりであるが、統計処理によつて家畜の品種間および筋肉の部位間に有意差があつた。すなわち、磷脂質は品種間では羊の肉に最も多く、また筋肉の部位間では咬筋に最も多く含まれていた。しかし、仔牛の場合は筋肉の部位間に有意差がなく、磷脂質は、生長するに従つて、それぞれの筋肉の生理機能に応じた量が含まれるようになると考えられる。一方、磷脂質組成は、それぞれ羊の肉が他家畜肉に比較して、また咬筋が他の筋肉部位に比較してPhosphatidyl ethanolamine (以下PE)が多く、Phosphatidyl choline (以下PC)が少なくと共にPlasmalogenの多いことが注目された。すなわち、後述するように、反応性に富んだPEとともに、加熱によつてアルデヒドを遊離して風味に影響を与えるPlasmalogen含量に有意差が存在した。

(2) 牛(肥育牛、非肥育牛および仔牛)の筋肉別磷脂質の構成脂肪酸とアルデヒド組成

牛の筋肉の部位別磷脂質の構成脂肪酸およびアルデヒドの組成をしらべたところ、まず脂肪酸組成に関して、肥育牛、非肥育牛および仔牛の比較から、非肥育牛には肥育牛や仔牛に比較してオレイン酸が少なく、リノール酸とアラキドン酸の多いことが明らかになつたが、とくに仔牛にはポリエン酸含量が少ないことが特徴である。一方、成牛の筋肉の部位別比較から、咬筋にはリノール酸およびアラキドン酸が多いという結果が得られた。すなわち、風味の強い筋肉にはポリエン酸の多い事が注目される。ついで、構成アルデヒド組成は構成脂肪酸ほど顕著な差異は認められなかつたが、非肥育牛には肥育牛および仔牛よりヘキサデカナルが少なく、オクタデカナルが多い傾向にあつた。

2 食肉磷脂質の空気中での加熱による極性基および脂肪性基の変化

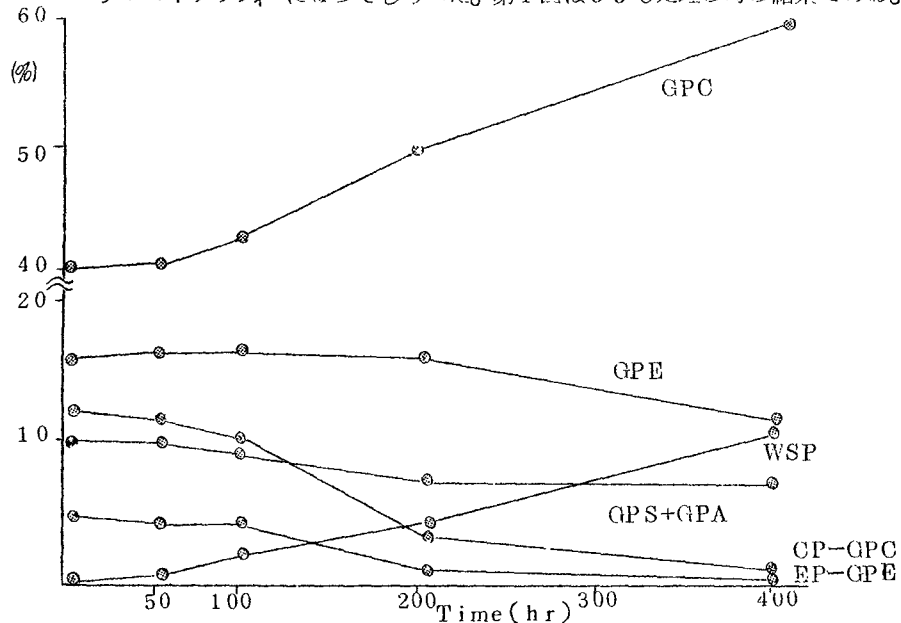
(第二章)

磷脂質の関与する化学反応は、まだ不明の点が多いのが実情である。著者は、磷脂質の関与す

る化学反応を明らかにするための、基礎的知見を得るために、磷脂質を空气中で加温あるいは加熱し、経時的に極性基の変化をしらべると共に、脂肪性基の変化をしらべた。

(1) 極性基の変化

牛肉磷脂質を空气中で35℃に加温および100℃で加熱した時における極性基の変化を、ペーパークロマトグラフィーによつてしらべた。第1図は35℃処理の時の結果である。



第1図 空气中35℃の条件下で加温したときの牛肉磷脂質の極性基の経時的な変化

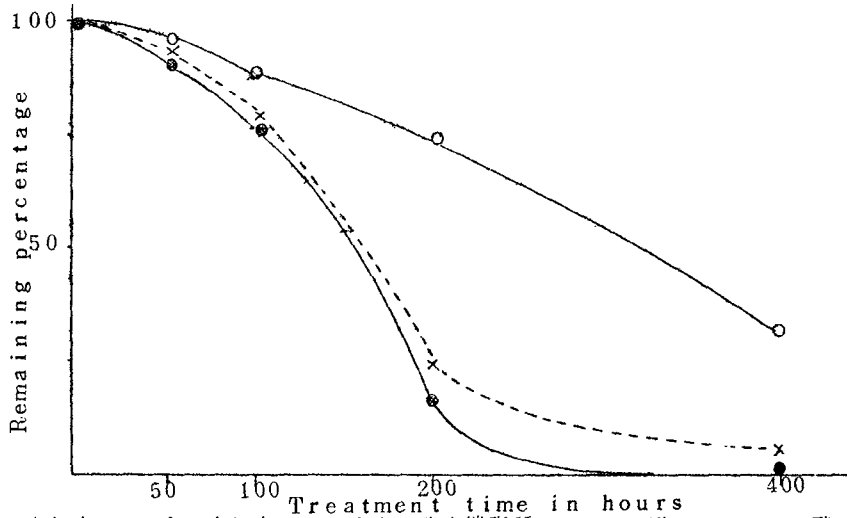
GPC; Glycerophosphoryl choline, GPE; glycerophosphoryl ethanolamine, GPS; glycerophosphoryl serine, GPA; glycerophosphoric acid, CP-GPC; choline plasmalogen-glycerophosphoryl choline, EP-GPE; ethanolamine plasmalogen-glycerophosphoryl ethanolamine; WSP=水溶性リン含有化合物

100℃処理の場合も同じ傾向で変化した。すなわち、磷脂質のアミノ基と Plasmalogen の顕著な減少がおこるが、コリン含有磷脂質の極性基の減少は認められなかつた。一方、水溶性の磷含有化合物が増加した。すなわち、磷脂質のアミノ基は反応し易いが、コリンの四級のアンモニウム基は反応をおこしにくいといえる。また、Plasmalogen の減少および水溶性の磷含有化合物の増加は、磷脂質のビニルエーテル結合と共に、エステル結合が加水分解されるためであると考えられた。

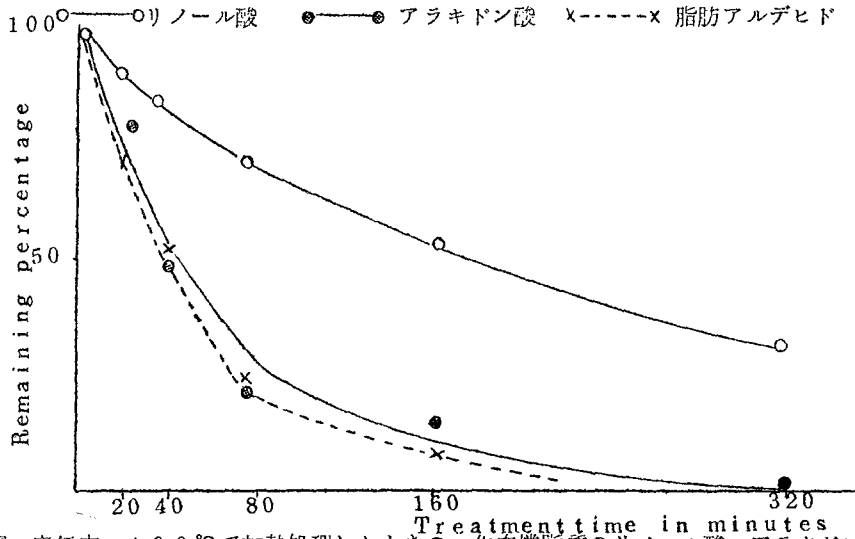
(2) 脂肪性基の変化

磷脂質に含まれるポリエン酸は、空気中の酸素によつて酸化されて減少すると考えられるが、その減少の速度から磷脂質のポリエン酸の酸化され易さの程度が明らかになると考えられる。それで、牛肉磷脂質を前述したと同様に処理しておこる、構成脂肪酸の変化をしらべた。

その結果、ポリエン酸の減少が顕著であつた(第2図および第3図)。



第2図 空气中、35°Cで加熱処理したときの牛肉磷脂質のリノール酸、アラキドン酸および脂肪アルデヒドの残存割合と処理時間の関係。



第3図 空气中、100°Cで加熱処理したときの、牛肉磷脂質のリノール酸、アラキドン酸、および構成脂肪アルデヒドの残存割合と処理時間の関係

○—○ リノール酸 ●—● アラキドン酸 x---x 脂肪アルデヒド

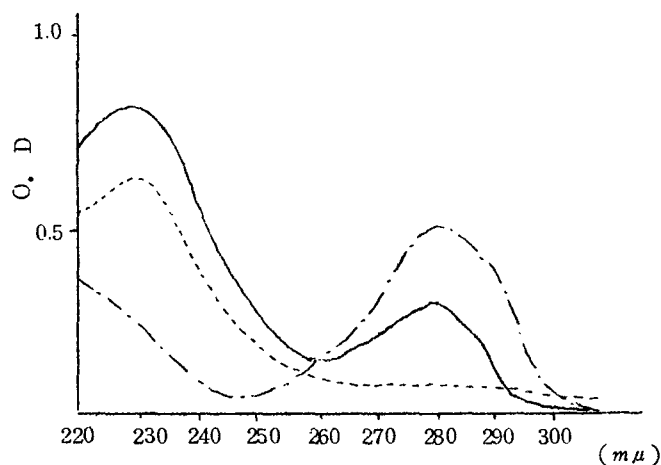
すなわち、リノール酸とアラキドン酸の減少する反応は、共に半減期が等しいことから、脂肪酸濃度に関して一次の速度式でおこなうが、反応速度定数はアラキドン酸がリノール酸の約4倍であった。活性化エネルギーは、共に約16kcal/moleであり、同一の機構によつて減少すると考えられる。一方、構成アルデヒドの著るしい減少も観察された。また、同処理によつて230 $m\mu$ と280 $m\mu$ 附近に極大吸収が出現したが、これらの吸収をもつ化合物は主として磷脂質のアミノ基が関与して生成することが確かめられた。

3 磷脂質の存在下におけるカルボニル化合物の反応

(第三章)

磷脂質の空気中での加温ないし加熱によつて、ポリエン酸の酸化に伴なつてアミノ基が減少し、230 $m\mu$ と280 $m\mu$ 附近に極大吸収が出現することを述べた。これらの吸収を示す化合物は磷脂質のアミノ基と脂肪性基の酸化により生成したカルボニル化合物の反応によつて生成し、磷脂質の風味生成や褐変に重要な役割をはたしていると考えられた。そこで、磷脂質の存在下における飽和アルデヒドの反応をモデル実験によつて実施し、とくに230 $m\mu$ と280 $m\mu$ 附近に極大吸収をもつ化合物の構造をしらべ、反応機構を考察した。

(1) 磷脂質と飽和アルデヒドの混合物の加熱によつて生成する2-alkyl-2-alkenal
 磷脂質と飽和アルデヒドの混合物の加熱(60°C、1時間)によつて、230 $m\mu$ 附近と280 $m\mu$ 附近に強い極大吸収が出現した。(第4図)。



第4図 PE と n-heptaldehyde の混合物の加熱(60°C、1h)による反応生成のUV(メタノール溶液)

——; 全反応生成物 - - - - ; 中性区分 - · - · ; 極性区分

ピリジニウム化合物は反応性に富み、Hofmann 物分解反応や Ledendurg 転位をおこして、強力な風味成分であるピリジン化合物を生成したり、さらに結合して褐色色素を生成する可能性がある。また四級のインモニウム化合物は抗菌作用をもつことから注目される。

4 食肉の加熱によつて生成する長鎖状の 2,3-dialkyl acrolein

(第四章)

磷脂質の関与する化学反応の一端をモデル実験で明らかにすることができた。これらの反応が食肉中でおこるとした報告はない。食肉磷脂質の Plasmalogen が、食肉の加熱によつて加水分解をうけて遊離のアルデヒドを生成し、引続きアルドール縮合、脱水反応をおこす可能性がある。換言すれば、加熱肉中にこれらの反応によつて生成した長鎖状の 2,3-dialkyl acrolein の存在を確かめることによつて、食肉中で同反応のおこることが示唆される。

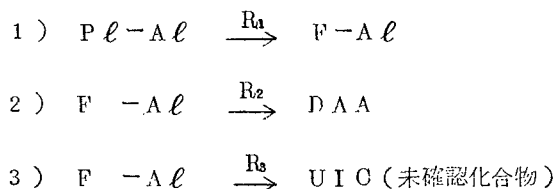
(2) 加熱肉中に存在する長鎖状の 2,3-dialkyl acrolein

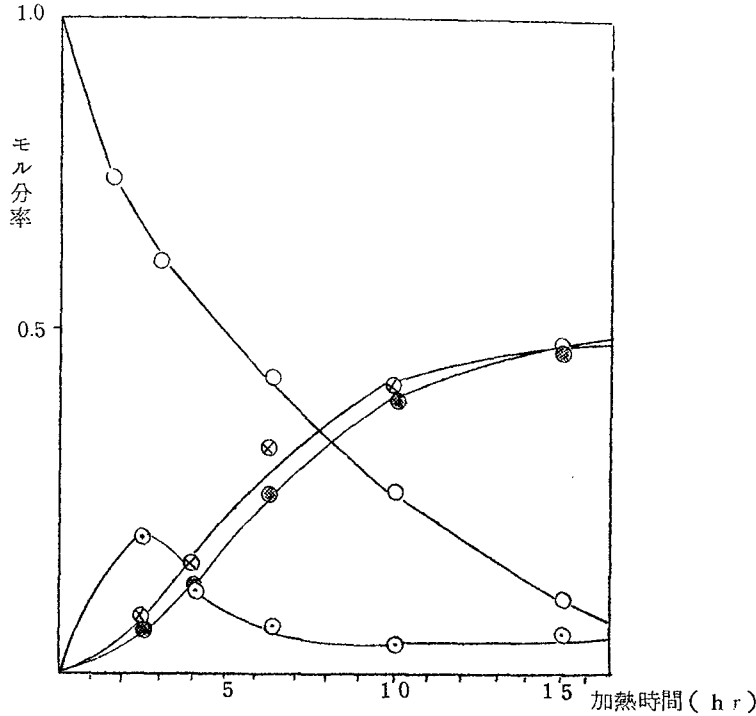
牛肉を 100℃、2 時間加熱し、その中から長鎖状の 2,3-dialkyl acrolein を単離し、このものの IR、および 2,4-DNPH 誘導体の元素分析によりその構造を確認した。また、同化合物は豚および鶏の肉の加熱によつても生成した。同時に前駆物質である、遊離のアルデヒドの存在も確認された。

(2) 長鎖状の 2,3-dialkyl acrolein の生成速度

薄層クロマトグラフィーを用いて、plasmalogen 態アルデヒド(以下 P1-A1)、遊離のアルデヒド(以下 F-A1)および長鎖状 2,3-dialkyl acrolein (以下 DAA)の同時定量法を確立し、これによつて、食肉の加熱によるアルドール縮合反応の速度論的な研究を行なつた。

第 5 図はその一例で、豚ロース肉を 100℃で加熱したときの前述化合物の経時的な濃度変化である。本結果より、これらの一連の反応は以下のとおり、逐次反応と競争反応を含む複合反応によると考えられた。





第5図 豚背最長筋を100°Cで加熱した時の各成分の含量(モル分率)と加熱時間の関係

○—○ プラズマローゲン態アルデヒド, ○—○ 遊離のアルデヒド
 ●—● 長鎖状2,3-dialkyl acrolein, ⊗—⊗ 未確認化合物

本反応の熱力学的な定数を算出したところ、第2表のような結果が得られた。DAAの生成する反応の活性化エネルギーは比較的低いが活性化エントロピーはかなり大きな負の値を取ることが明らかになった。また、DAAは肉製品中にも存在することも確認された。

第2表 活性化の熱力学定数

反応	E_a (kcal.mole ⁻¹)	A (sec ⁻¹)	ΔS^\ddagger
$Pl-Al \xrightarrow{R_1} F-Al$	22.0	3.2×10^6	-20.1
$F-Al \xrightarrow{R_2} DAA$	10.1	1.0×10^2	-49.8
$F-Al \xrightarrow{R_3} UIC$	20.1	5.0×10^7	-23.8

E_a ; 活性化エネルギー A ; 頻度因子

ΔS^\ddagger ; 活性化エントロピー (cal/deg.mole)

Pl-Al; Plasmalogen 態アルデヒド F-Al; 遊離のアルデヒド

DAA; 長鎖状2,3-dialkyl acrolein UIC; 未確認化合物

ま と め

食肉燐脂質の加熱による化学変化をしらべる論拠を与える基礎的知見を得るため、まず食肉燐脂質の性状が明らかにされた。ついで食肉燐脂質の空気中での加熱による変化から、とくにアミノ基含有燐脂質の易反応性が明らかにされた。これより、燐脂質の関与する化学反応の主反応の一つが、アミノ基と脂肪族カルボニル化合物の反応であることが示唆された。引き続き、燐脂質と脂肪族カルボニル化合物の反応をしらべ、燐脂質のアミノ基が同カルボニル化合物のアルドール縮合反応の触媒作用をもつと共に、同カルボニル化合物との縮合によるビリジニウム核合成反応のおこることを明らかにした。同様の反応は食肉の加熱によつてもおこることが明らかとなり、これらの反応が食肉処理加工中におこる風味生成や、褐変に関与する可能性が示唆された。

審査結果の要旨

本研究は食肉燐脂質の加熱処理による変化を詳しく、化学的にしらべたものである。

著者は先ず、各種家畜の筋肉の燐脂質含量は品種間、筋肉部位間に有意差があり、仔牛では筋肉部位間に有意差なく、生長に伴い筋肉の機能によって差を生ずることを認め、咬筋は他筋肉に比べ Phosphatidyl ethanolamine が多く、phosphatidyl choline は少く、Plasmalogen の多いこと、また、肥育牛、非肥育牛および仔牛の筋肉別燐脂質の構成脂肪酸とアルデヒド組成を明らかにした。

次に、モデル実験により、牛肉燐脂質を空気中で加熱した時、燐脂質のアミノ基と Plasmalogen が顕著に減少したが、コリン含有燐脂質の極性基は減少せず、水溶性燐含有化合物が増加して、燐脂質のアミノ基は反応し易く、コリンの4級アンモニウム基は反応し難いことを明らかにした。また、同様の処理に際し、脂肪酸のうち、ポリエン酸が顕著に減少し、230 μM と 280 μM 付近に極大吸収が現われることを認めて、両極大吸収をもつ化合物の構造をしらべ、230 μM 付近に極大吸収をもつ化合物は 2-alkyl-2-alkenal であることを明らかにした。これらの α 、 β -不飽和アルデヒドはアミノ基の触媒によってアルデヒドがアルドール縮合、脱水反応を起こして生成する。この反応は徐々に遅くなり、最後に平衡に達するが、これはアミノ基の触媒作用の消失により、280 μM 付近に極大吸収をもつ化合物の生成によることを確かめ、280 μM 付近に極大吸収をもつ化合物を分離して、その構造は Phosphatidyl-(2-hydroxy-ethyl)-2,3,5-trialkyl pyridinium であることを明らかにした。ピリジニウム化合物は反応性に富み、強力な風味成分であるピリジン化合物を生成したり、さらに縮合して、褐色色素を生成する可能性がある。

さらに、実際に牛肉を加熱して、その中から長鎖状の 2,3 dialkyl acrolein を単離して、その構造を確認し、同化合物は豚、鶏肉の加熱によって生成し、遊離アルデヒドの存在も確認し、モデル実験と同様の反応の起ることを明らかにした。

また、Plabmalogen 態アルデヒド (P1-A1)、遊離アルデヒド (F-A1)、長鎖状 2,3-dialkyl acrolein (DAA) の同時定量法を確立し、それによって食肉の加熱によるアルドール縮合反応の速度論的研究を行ない、これらは一連の一次反応であり、逐次反応と競争反応を含む複合反応であると考えた。なお、本反応の熱力学的定数を算出し、DAA の生成する反応の活性化エネルギーは比較的低いが、活性化エントロピーはかなり大きい負の値をとることを明らかにし、また DAA が市販肉製品中にも存在することを確認した。

以上要するに、著者は食肉燐脂質の空気中での加熱から、アミノ基含有燐脂質の易反応性を明らかにし、燐脂質の関与する反応の主反応の一つがアミノ基と脂肪族カルボニル化合物の反応であり、燐脂質のアミノ基が同カルボニル化合物のアルドール縮合反応の触媒作用をもつとともに、同カルボニ

ル化合物との縮合により，ピリジニウム核合成反応のおこることを明らかにし，同様の反応は食肉の加熱によっても生じ，食肉加工中におこる風味生成や褐変に関与する可能性を示唆したもので，肉科学や食肉加工上貢献するところ大である。よって審査員一同は著者が農学博士の学位を授与される資格を有するものと判定した。